

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА С ОРГАНИЧЕСКИМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ**Подденежный Е.Н.¹, Бойко А.А.¹, Дробышевская Н.Е.¹, Здравков А.В.², Химич Н.Н.³**¹*Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого, Гомель, Беларусь*²*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*³*Военно – медицинская академия имени С.М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия*

Основные усилия ученых и технологов, работающих в области «экологически дружественных материалов» направлены на поиск новых биоразлагаемых полимеров, композиционных материалов на их основе с различными наполнителями, а также путей снижения затрат на их производство и изготовление изделий [1].

В отличие от абсолютного большинства пластмасс биоразлагаемые полимеры и биокомпозиты могут расщепляться в условиях окружающей среды путем реакций гидролиза и окисления, а также с помощью микроорганизмов, таких как бактерии, грибы или водоросли. Композит считается биоразлагаемым, если вся его масса разлагается полностью в компосте или почве за период в шесть месяцев (ГОСТ Р 57226–2016 (ISO 16929:2013)). В случае аэробного разложения продуктами распада являются углекислый газ, вода и гумус.

В структуре биоразлагаемых полимеров наибольшее место (до 43 %) занимает полилактид (polylactic acid, PLA), который является продуктом полимеризации молочной кислоты, которая, в свою очередь, образуется в результате молочнокислого брожения глюкозы (из кукурузы, пшеницы, и т.п.). Мировое потребление полилактида растет с каждым годом в среднем на 20% [2].

В настоящее время актуальной задачей является создание композиций (смесей) из нескольких биоразлагаемых материалов, в которых непрерывной (матричной) фазой является биоразлагаемый полимер, например, полилактид, а наполнителем – дешевое сырье – крахмал, древесная мука, лузга злаковых культур и т.д. [3].

Такие композиционные материалы разлагаются в природных условиях значительно быстрее, чем чисто полимерные, являются более дешевыми, однако при этом возникают проблемы совмещения гидрофобной полимерной матрицы с гидрофильными частицами наполнителя [4]. Задачей данной работы являлось создание и исследование биоразлагаемых композиций на основе полилактида с различными наполнителями – кукурузным крахмалом и древесной мукой.

Ленточные образцы композитов вытягивали на одношнековом экструдере НААКЕРНЕОСОРД 90 (Германия). Показатель текучести расплава определяли с помощью прибора ИИРТ-М5. Испытания на прочность образцов проводили на разрывной машине Instron 5969. Испытания на водопоглощение проводили в соответствии с ГОСТ 4650–80. Для изучения структурных свойств и морфологии композиционных материалов использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп TESCAN, Чехия).

Основой композиционного материала был выбран полилактид марки Ingeo Biopolymer 4043D (производства Natureworks LLC, США) в гранулах; пластификатором служил полиэтиленгликоль с молекулярной массой 3500–4500. В качестве биологически разрушаемого наполнителя использовали древесную муку М«180», ГОСТ 16361–87 с размерами частиц менее 0,17 мм. Для активизации биоразложения использовали добавку кукурузного крахмала с размерами зерен 10–15 мкм. В качестве агента, способствующего формированию однородной системы использовали ПАВ-моностеарат глицерина HG-60 с $T_{пл} = 64,5$ °С. Фотоактивной и окрашивающей добавкой служил порошок диоксида титана марки TiONA AT-1 (анатаз), ГОСТ 9808–84.

Гранулы полилактида смешивают с полиэтиленгликолем в миксере, добавляют в смесь моностеарат глицерина; далее в смеситель засыпают древесную муку и крахмал, поднимают температуру до 100 °С, выдерживают при этой температуре 30 мин. для удаления избыточной влаги; далее добавляют в смеситель диоксид титана, затем охлаждают смесь до 25 – 30 °С и после этого шихту загружают в экструдер для расплавления и гомогенизации. Температура расплава на выходе из целевой головки экструдера 185 – 190 °С. Полученный расплав формируется в виде ленты на каландре, где охлаждается и закручивается в рулон (рис. 1а).

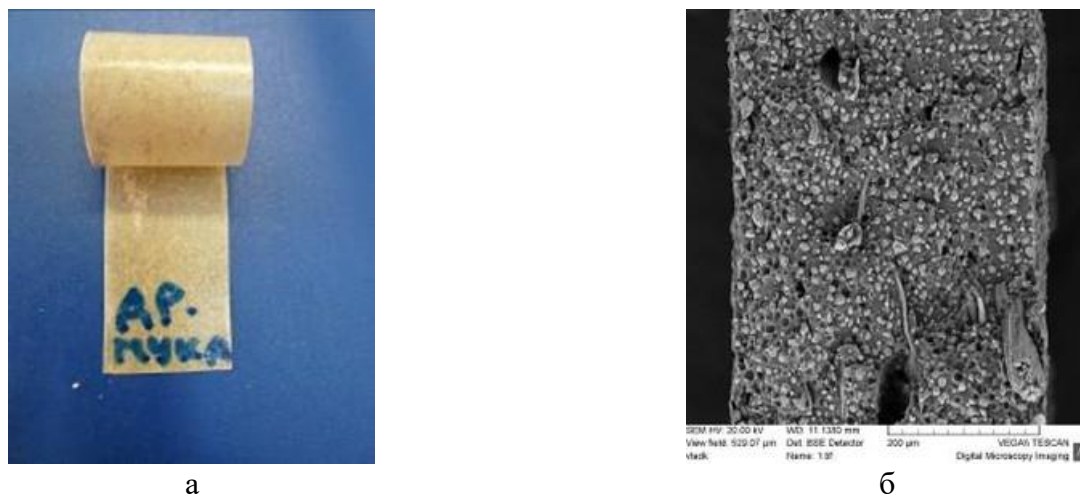


Рис. 1. Формирование композиционного материала: а – лента, вытянутая на лабораторном экструдере; б – скол ленты в жидком азоте

Образцы из предлагаемой композиции обладают температурой размягчения не менее 90 °С и биологической разрушаемостью в природных условиях – в компосте, а также на увлажненной, освещаемой солнцем поверхности почвы после срока эксплуатации в течение 6–7 месяцев (табл. 1).

Таблица 1. Технические параметры полученных композиционных материалов

Определяемые параметры	Методы испытаний	ПолилактидIngeo™ Biopolymer 4043D	Параметры экспериментальной ленты
Показатель текучести расплава, г/10 мин	ГОСТ 11645–73	6	2,8-3,6
Температура размягчения по Вика, °С	ГОСТ 15088–2014	60	90
Водопоглощение за 24 час, мас. %	ГОСТ4650–80	0,4	8,5-11,5
Биологическая разрушаемость, мес.	ГОСТ Р 57226–2016 (ISO 16929:2013)	12 –18	6-7

1. Масанов А.Ю. Биоразлагаемые пластики: текущее состояние рынков и перспективы // Вестник химической промышленности. 2017. №. 7. С. 1-9.
2. Bioplasticsmarketdata 2020-2025. Интернет-ресурс: <https://www.european-bioplastics.org/market/> (дата обращения: 8.05.2021).
3. Rydz J., Sikorska W. Polyester-Based (Bio) degradable Polymers as Environmentally Friendly Materials for Sustainable Development // Int. J. Mol. Sci. 2015. No. 16. P. 564-596.
4. Подденежный Е.Н., Дробышевская Н.Е., Бойко А.А., Шаповалов В.М. Формирование биоразлагаемых композитов на основе гибридных матриц // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П.О. Сухого. 2019. № 4. С. 30-36.

ОБЪЕМНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ХИТОЗАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Попков М.А.^{1,2}, Котцов С.Ю.^{1,2}, Каменева С.В.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

Создание и улучшение перевязочных материалов, способствующих заживлению и обеззараживанию ран, остается важной задачей для современной науки. Одним из наиболее перспективных методов заживления ран считается использование различных наночастиц (НЧ) металлов и оксидов металлов [1]. Основным преимуществом неорганических НЧ является их эффективность против антибиотико-резистентных бактерий и способность снижать окислительный стресс в тканях. Ряд исследований показал, что НЧ CeO₂ и WO₃ обладают низкой токсичностью к

клеткам тканей человека, оказывают противовоспалительный, антибактериальный и антиоксидантный эффекты, способствуя заживлению ран [2, 3]. Для удобства использования наночастицы можно вводить в матрицу нетоксичных биополимеров. Целлюлоза и хитозан способны стабилизировать неорганические НЧ, образуя прочные композитные материалы. Несмотря на ряд преимуществ, использование объемных материалов на основе оксидов CeO_2 и WO_3 в биомедицине мало исследовано.

В данной работе была поставлена цель синтезировать объемные композитные материалы на основе природных полимеров – целлюлозы и хитозана, модифицированных наночастицами оксидов металлов, которые могут быть использованы для изготовления антибактериальных перевязочных материалов. Для этого были синтезированы водные золи нанодисперсных оксидов. Нанодисперсный CeO_2 получали гидротермальным синтезом из водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Наноразмерный гидратированный WO_3 синтезировали из Na_2WO_4 с использованием катионообменной смолы в протонированной форме. Нанокристаллическая целлюлоза была получена кислотным гидролизом и затем химически модифицирована. Для введения в состав полимера карбоксильных групп нанокристаллическую целлюлозу подвергали мягкому ТЕМПО-окислению. Карбонильные группы получали в результате окисления нанокристаллической целлюлозы раствором NaIO_4 . Водные дисперсии полимеров смешивали с золями НЧ CeO_2 и WO_3 для получения устойчивых гидрогелей. Благодаря полианионной структуре карбоксилированная целлюлоза иммобилизует НЧ CeO_2 . Альдегидная целлюлоза химически взаимодействует с аминогруппами хитозана, в результате чего получается устойчивый гель, который иммобилизует НЧ WO_3 за счёт поликатионной структуры хитозана.

В данной работе впервые были получены композитные аэрогели состава $(\text{CeO}_2$ или WO_3)/(целлюлоза и/или хитозан) методом сушки в сверхкритическом CO_2 . Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, РЭМ, ИК- и УФ-спектроскопии. По данным измерений низкотемпературной сорбции азота, аэрогели обладают развитой поверхностью (удельная площадь 200–260 $\text{m}^2/\text{г}$). Геометрическая плотность аэрогелей составляет от 20 до 60 $\text{мг}/\text{см}^3$.

Каменева С.В. благодарит Совет по грантам Президента Российской Федерации за поддержку исследования (№ СП-4398.2021.4).

1. Nethi S.K., Das S., Patra C.R., Mukherjee S. Recent advances in inorganic nanomaterials for wound-healing applications // Biomaterials Science. 2019. Vol. 7. No. 7. P. 2652–2674.

2. Duan G. Chen L., Jing Zh., De Luna Ph., Wen L., Zhang L., Zhao L., Xu J., Li Zh., Yang Z., Zhou R. Robust Antibacterial Activity of Tungsten Oxide ($\text{WO}_3\text{-x}$) Nanodots // Chem. Res. Toxicol. 2019. Vol. 32. No. 7. P. 1357–1366.

3. Shcherbakov A.B., Ivanov V.K., Zholobak N.M., Ivanova O.S., Krysanov E.Iu., Baranchikov A.E., Spivak N.Ia., Tret'iakov Iu.D. Nanocrystalline ceria based materials - Perspectives for biomedical application // Biophysics. 2011. Vol. 56. No. 3. P. 987–1004.

СИНТЕЗ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ АМИНОМЕТИЛЕНБИСФОНОВЫХ КИСЛОТ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ БИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ

Прищенко А.А., Алексеев Р.С., Ливанцов М.В., Новикова О.П., Ливанцова Л.И., Петросян В.С.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Функционализированные метиленбисфосфоновые кислоты и их производные, включающие фрагменты аминокислот и гетероциклов являются перспективными биомиметиками гидрокси- или аминокарбоновых кислот и природных пирофосфатов, а некоторые из них, такие как золедроновая и ризедроновая кислоты, широко используются в медицине. Эти соединения проявляют свойства гербицидов, пестицидов, антибиотиков, противовирусных и противоопухолевых веществ, а также ингибиторов ферментов. Используемая нами кремнийорганическая методология синтеза функционализированных фосфорорганических кислот является удобным методом создания связей Р-С. В последнее время эта методология была успешно развита нами и стала современным направлением в химии фосфорорганических соединений [1-5]. Удобный метод синтеза новых функционализированных аминометиленбисфосфоновых кислот, включающих фрагменты